

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-153786

⑤Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成3年(1991)7月1日

C 09 D 179/08  
C 08 G 73/10  
G 02 F 1/1337  
G 03 F 7/027

PLX  
NTE  
5 2 5  
5 1 4

8830-4 J  
8830-4 J  
8806-2 H  
7144-2 H

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全10頁)

⑭発明の名称 電子材料用塗布液及びその硬化膜からなる電子材料

⑯特 願 平1-291314

⑰出 願 平1(1989)11月10日

⑱発 明 者 国 宗 弘 一 千葉県市原市市原12番地の2  
⑱発 明 者 小 林 竜 二 神奈川県横浜市金沢区乙舩町10番3号  
⑱発 明 者 小 林 恵 神奈川県横須賀市望洋台20番20号  
⑲出 願 人 チ ッ ソ 株 式 会 社 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号  
⑳代 理 人 弁 理 士 藤 本 博 光 外2名

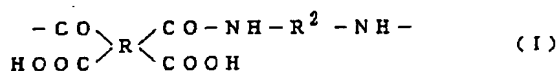
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

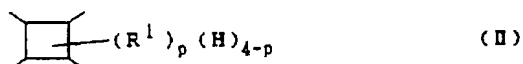
電子材料用塗布液及びその硬化膜からなる  
電子材料

## 2. 特許請求の範囲

1. 下記一般式(Ⅰ)で示されるアミド酸反復単位を含むポリイミド前駆体と溶媒を主成分とする電子材料用塗布液。



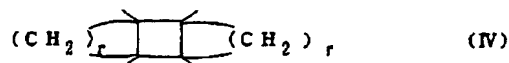
(式(Ⅰ)に於いてRは下記式(Ⅱ)、(Ⅲ)又は(Ⅳ)で示される基であり、R<sup>2</sup>は二価の有機基である。



ただしR<sup>1</sup>は独立にメチル基又はエチル基であり、pは1 ≤ p ≤ 4の整数である。



ただし、qは2 ≤ q ≤ 10の整数である。

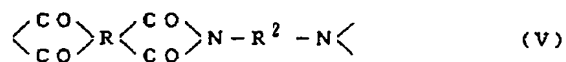


ただしrは独立に2 ≤ r ≤ 10の整数である。)

2. 全ポリイミド前駆体中の全アミド酸反復単位のうち60モル%以上が前記式(Ⅰ)で示されるアミド酸反復単位である請求項1に記載の電子材料用塗布液。

3. 前記R<sup>2</sup>が二価の脂環式基である、請求項1又は2に記載の電子材料用塗布液。

4. 下記一般式(Ⅴ)で示されるイミド反復単位を含むポリイミドからなる電子材料。



(式(Ⅴ)においてR及びR<sup>2</sup>は請求項1に記載の意味と同じ意味を表わす。)

5. 全ポリイミド中の全イミド反復単位のうち60モル%以上が前記式(V)で示されるイミド反復単位である請求項4に記載の電子材料。

6. 前記  $R^2$  が二価の脂環式基である請求項 4 または 5 に記載の電子材料。

7. 請求項4、5又は6に記載の電子材料がカラーフィルター基材又はその保護膜であるカラーフィルター基材又はその保護膜。

8. 請求項4、5又は6に記載の電子材料が液晶配向膜である液晶配向膜。

### 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は溶媒に対する溶解性に優れたポリアミド膜を含む電子材料用塗布液及びそれを硬化することにより得られる光透過性に優れた膜からなるカラーフィルター基材、その保護膜、液晶配向膜、半導体用の各種保護膜又は平坦化膜等の電子材料に関する。

アミンをスルホン基含有化合物とするもの（例、特開昭61-141731号公報及び特開昭61-141732号公報、或いは原料の酸無水物を含むフッ素化合物とするもの（例、特開昭63-170420号公報）等が提案されている。

しかるに、これらの方法によるポリイミド樹脂は、膜厚が1~2 $\mu$ m前後では、波長400nmの光の透過率95%を超えるものも得られるが、例えば、膜厚が厚くなり、10 $\mu$ m以上のフィルムでは透過率95%を超えるものを得るのは困難であった。

又、安価な原料である無水マレイン酸のみの二重化により得られるシクロブタンテトラカルボン酸二無水物から得られる全脂環式ポリイミドは光透過性の面では良好であるが、その前駆体が塩基性溶媒にしか溶解せず、そのため例えばカラーフィルター保護膜の用途に使用した場合、塗布時にカラーフィルター中の染料を特殊な処理をしたものを除き抽出し保護膜が着色してカラーフィルターの機能を害するという事実がある。

〔従来の技術〕

全芳香族ポリイミド樹脂は、電子機器分野における保護材料、絶縁材料として、或いは接着剤、フィルム又は構造物材として主に耐熱性の面から広く用いられている。しかしそれをフィルムとして用いた場合、可視光線のうちでも低波長領域（例えば波長400nm前後）の光の透過率が小さく、淡黄色乃至茶褐色に着色している。

しかし、このような着色は、光透過性を要求される分野（例えばカラーフィルター基材又はその保護膜等）での適用が困難であり、そのため従来からこの面の改良が試みられてきた。

例えば、特開昭60-6726号公報、特開昭61-141731号公報、特開昭61-141732号公報及び特開昭63-170420号公報にその改良が提案されている。

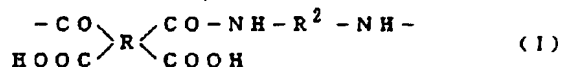
〔発明が解決しようとする課題〕

ポリイミド樹脂の透明性を改良する方法としては、原料の酸無水物を脂環式化合物とするもの（例、特開昭60-6726号公報）、原料のジ

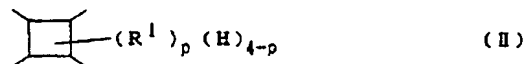
本発明の目的は溶媒に対する溶解性の優れたポリイミド前駆体と溶媒からなる塗布液を得ることとともに、それを硬化することにより可視光線の透過性に優れたポリイミド膜を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明の第1は、下記一般式(1)で示されるアミド酸反復単位を含むポリイミド前駆体と溶媒を主成分とする電子材料用塗布液である。



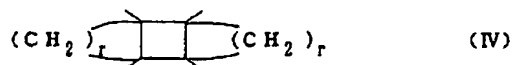
(式 (I) に於いて  $R$  は下記式 (II)、(III) 又は (IV) で示される基であり、 $R^2$  は二価の有機基である。



ただし  $R^1$  は独立にメチル基又はエチル基であり、 $p$  は  $1 \leq p \leq 4$  の整数である。

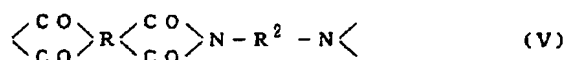


ただし、 $q$  は  $2 \leq q \leq 10$  の整数である。



ただし  $r$  は独立に  $2 \leq r \leq 10$  の整数である。) )

本発明の第２は、前記塗布液を加熱及びイミド化することにより得られる下記一般式（Ⅴ）で示されるイミド反復単位を含むポリイミドからなる電子材料である。



(ただし  $R$  及び  $R^2$  は上記と同じ意味を表わす。)

一般式 (I) に於いて  $R^2$  が二価の脂環式である場合、この塗布液から得られる一般式 (V) で示されるイミド反復単位を含むポリイミド膜は特に可視光線の透過性に優れる。

前記式 (I) で示されるアミド酸反復単位を含

無水メチルマレイン酸、無水 2, 3 - ジメチルマレイン酸、無水 1 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸、無水 2 - メチル - 3 - エチルマレイン酸及び無水 2, 3 - ジエチルマレイン酸のうちの少なくとも 1 種との組合せによる異種の化合物の二重体を例示することができる。

次に一般式 (VII) で表わされるジアミンを以下に例示する。

脂環式ジアミンの例として、次の化合物を挙げることができる。即ち、1, 4 - ジアミノシクロヘキサン、1, 3 - ジアミノシクロヘキサン、4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジメチルジシクロヘキシルメタン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジメチルジシクロヘキシル及びイソホロンジアミン。

炭素環式芳香族ジアミン類の例として、次の化合物が挙げられる。

o-、m-及びp-フェニレンジアミン、ジアミノトルエン類（例えば、2, 4-ジアミノトルエン）、1, 4-ジアミノ-2-メトキシベンゼ

凸ポリイミド前駆体は例えば下記式 (VI) 及び (VII) で示される酸二無水物及びジアミンを常法に従い有機溶媒中 0 ~ 100℃で反応を行なうことにより得ることができる。



(これらの式において  $R$  及び  $R^2$  は上記と同じ意味を表わす。)

前記式 (VI) で示される酸二無水物は例えばマ  
レイン酸無水物誘導体の光二量化反応により得  
ることができる。本発明で用いられる式 (VI) で示  
される酸二無水物として次の化合物を例示するこ  
とができる。即ち、無水メチルマレイン酸、無水  
2, 3 - ジメチルマレイン酸、無水 1 - シクロヘ  
キセン - 1, 2 - ジカルボン酸、無水エチルマレ  
イン酸、無水 2 - メチル - 3 - エチルマレイン酸、  
無水 2, 3 - ジエチルマレイン酸等の同種又は異  
種の化合物の二量体、並びに無水マレイン酸と、

ン、2、5 - ジアミノキシレン類、1、3 - ジアミノ - 4 - クロルベンゼン、1、4 - ジアミノ - 2、5 - ジクロルベンゼン、1、4 - ジアミノ - 2 - ブロムベンゼン、1、3 - ジアミノ - 4 - イソプロピルベンゼン、N、N' - ジフェニル - 1、4 - フェニレンジアミン、4、4' - ジアミノジフェニル - 2、2' - プロパン、4、4' - ジアミノジフェニルメタン、2、2' - ジアミノスチルベン、4、4' - ジアミノスチルベン、4、4' - ジアミノジフェニル - エーテル、4、4' - ジアミノジフェニル - チオエーテル、4、4' - ジアミノジフェニルスルホン、3、3' - ジアミノジフェニルスルホン、4、4' - ジアミノ安息香酸フェニルエステル、2、2' - ジアミノベンゾフェノン、4、4' - ジアミノベンゾフェノン、4、4' - ジアミノベンジル、4 - (4' - アミノフェニルカルバモイル) - アニリン、ビス (4 - アミノフェニル) - ホスフィンオキシド、ビス (4 - アミノフェニル) - メチル - ホスフィンオキシド、ビス (3 - アミノフェニル) - メチルス

ルフィンオキシド、ビス(4-アミノフェニル)・フェニルホスフィンオキシド、ビス(4-アミノフェニル)・シクロヘキシルホスフィンオキシド、N, N-ビス(4-アミノフェニル)・N-フェニルアミン、N, N-ビス(4-アミノフェニル)・N-メチルアミン、4, 4'-ジアミノジフェニル尿素、1, 8-ジアミノナフタリン、1, 5-ジアミノナフタリン、1, 5-ジアミノアントラキノン、ジアミノフルオランテン、ビス(4-アミノフェニル)・ジエチルシラン、ビス(4-アミノフェニル)・ジメチルシラン、ビス(4-アミノフェニル)・テトラメチルジシロキサン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ベンジジン、2, 2'-ジメチルベンジジン、2, 2'-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2'-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕ヘキサフロプロパン、1, 4-ビス(4-アミノフ

エノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン。

複素環式ジアミン類として、例えば次の化合物が挙げられる。

2, 6-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノピリミジン、2, 4-ジアミノ-8-トリアジン、2, 7-ジアミノ-ジベンゾフラン、2, 7-ジアミノカルバゾール、3, 7-ジアミノフェノチアジン、2, 5-ジアミノ-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 4-ジアミノ-6-フェニル-8-トリアジン。

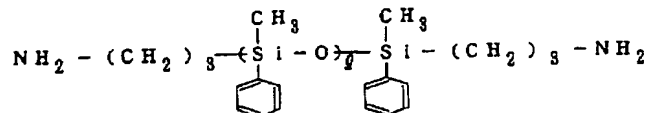
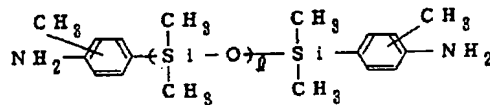
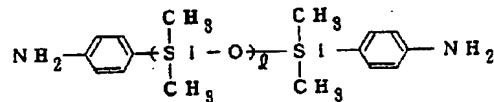
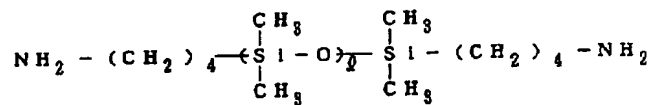
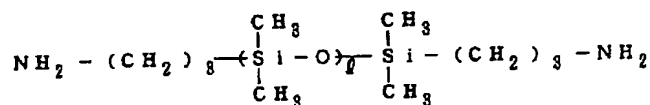
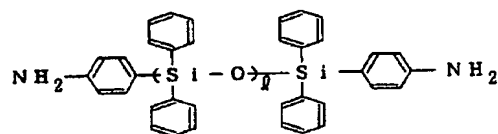
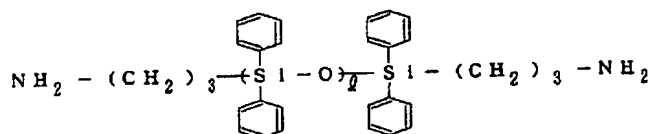
また、脂肪族ジアミンの例として、次の化合物が挙げられる。

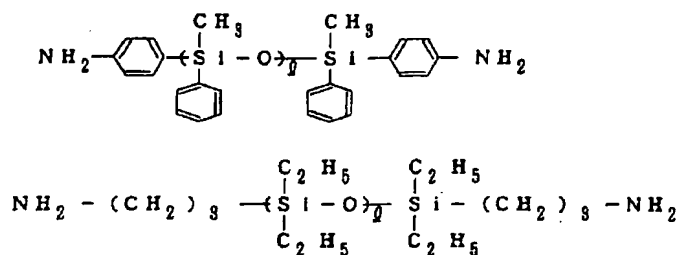
ジメチルジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、2, 2-ジメチルプロピレンジアミン、2, 5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、2, 5-ジメチルヘプタメチレンジアミン、4,

4-ジメチルヘプタメチレンジアミン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、3-メトキシヘプタメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、2, 11-ジアミノドデカン、1, 12-ジアミノオクタデカン、1, 2-ビス(3-アミノプロポキシ)・エタン、N, N'-ジメチル・エチレンジアミン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 6-ジアミノヘキサン、式：

$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$   
で表わされるジアミン。

シロキサン系ジアミンとして次の化合物を挙げることができる。





上記の原料化合物を溶媒中で反応させるための好ましい溶媒（以下「反応溶媒」と言うことがある。）として、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、クレゾール、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、等の非極性溶媒を好適に用いることができる。更にN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N'-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチル

大にすると、得られるポリイミド膜の耐熱性が低下し、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物の比率を大にすると、得られるポリイミド前駆体が塩基性溶媒以外の溶媒に溶けにくくなり、いずれも好ましくない。

従って、ポリイミド前駆体中の全アミド酸反復単位及びポリイミド中の全イミド反復単位のうち、反復単位(I)及び(V)は60モル%以上、好ましくは80モル%以上がよい。

更にR<sup>2</sup>が脂環式基であることが特に好ましい。芳香族酸二無水物及び脂肪族酸二無水物の具体例を以下に示す。

ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-エーテル二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-スルホン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-スルフィド二無水物、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)

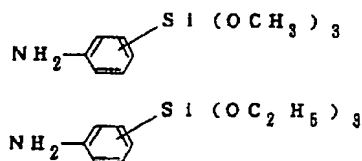
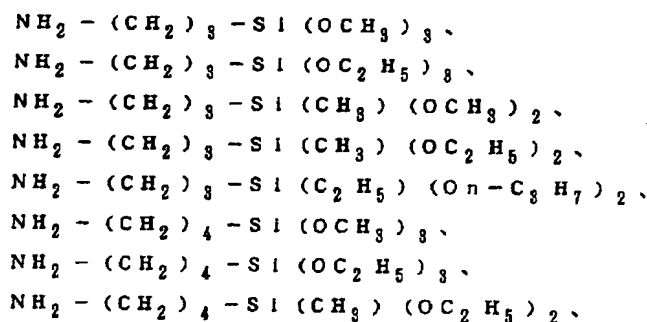
ホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルホスホルアミド、メチルホルムアミド、N-アセチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルメトキシアセトアミド、N-アセチル-2-ピロリドン、N-メチル-ε-カプロラクタム等の塩基性溶媒も使用することができる。

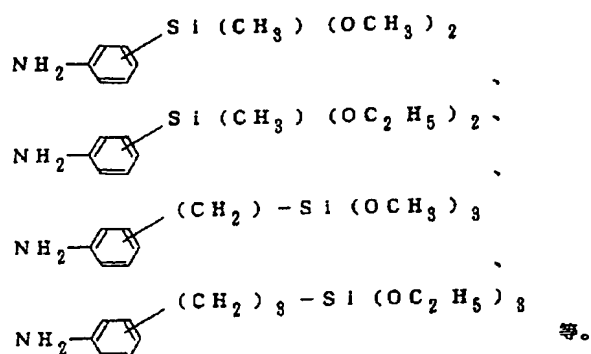
前記のように、それ自体は公知の方法で、前記式(I)の反復単位を含むポリイミド前駆体が得られる。全アミド酸反復単位のうちこの反復単位(I)のみから構成されるポリイミド前駆体のみでも、本発明のポリイミド前駆体塗布液を構成することは可能である。

しかし、前記原料のうち前記式(VI)で示される酸二無水物の一部を芳香族酸二無水物、脂肪族酸二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物等に置き換えることができる。しかし芳香族化合物の比率が大きい原料から得られたポリイミド膜は光透過性が低下し、脂肪族化合物の比率を

・ヘキサフロプロパン二無水物、1,2,3,4-テトラカルボキシブタン二無水物。

また基板に対する接着性を向上することを目的に全原料の10モル%以下のアミノシランを添加することができる。これらは末端酸無水物基と反応してポリマー末端を形成することができる。その具体例を以下に示す。





次に反応方法について説明する。前記式(IV)で示されるテトラカルボン酸二無水物を60モル%以上含む酸二無水物と、前記式(VII)で示されるジアミン及び全原料化合物中0~10モル%の前記アミノシランを前記反応溶媒中で反応を行う。

この場合、合成されるポリイミド前駆体中、前記式(1)で示される反復単位が60モル%以上になるように原料混合比を定める。

また酸二無水物の合計量とジアミンの合計量がほぼ等モルになるようにする、しかしどちらかが10モル%以内において過剰になることはさしつ

本発明において、前記対数粘度数は前記測定条件により定義された通りのものであるが、更に詳述すれば、次式で示される。

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta / \eta_0}{C}$$

(ここで $\eta$ はウペローデ粘度計を使用し、溶媒中の濃度(C)0.5g/dlのものを温度30±0.01℃で測定した値であり、 $\eta_0$ はウペローデ粘度計を使用し、同じ温度における前記溶媒の測定値である。)

対数粘度数が0.1未満の場合、得られたポリイミド硬化膜は機械的強度に劣るものとなることが多いので好ましくなく、また5を超えるものの合成は困難である。

次に本発明に用いられる前駆体溶液及びポリイミド膜の使用方法について説明する。本発明における前駆体は溶媒に溶解した溶液の状態で使用されるから、反応溶液をそのまま又は濃縮し、もしくは溶媒を加えて希釈して使用するのがよい。希釈溶媒としては反応溶媒と同じものを使用するこ

かえない。

反応溶媒は、これと添加した原料の合計量を基準として、50重量%以上使用するのがよい。これ以下の溶媒量では攪拌が困難な場合があり、好ましくない。反応は通常行われるポリイミド前駆体の合成法なら如何なる方法でもよいが、前記原料を溶媒中で一括して又は分割して反応器に供給し、0~100℃の温度で数時間乃至数十時間行うのが一般的である。このようにして本発明のポリイミド前駆体を含む溶液が得られる。

この溶液を基板に塗布し、100~400℃に加熱するか、又はこれに無水酢酸等の酸無水物及び/又はピリジン或いはイソキノリン等の公知のイミド化促進剤を添加して10~100℃の比較的低温で、該前駆体をイミド化すると共に溶媒を揮散せしめることにより本発明のポリイミド硬化膜が得られる。

本発明のポリイミド前駆体の平均分子量は前記一定条件下で測定した対数粘度数が0.1~5 dl/gの範囲のものが好ましい。

とができる。

本発明に用いる前駆体溶液から、本発明に用いられるポリイミド硬化膜を形成させる場合、公知のどのような方法で行なってもよい。

例えば、ガラス板、銅板、アルミニウム板或いはシリコンウェハー等の基板上に前駆体溶液を塗布した後、50~400℃の温度で焼成することにより透明な本発明に用いられるポリイミド硬化膜が得られる。この場合、塗布方法は如何なる方法でもよいが、通常スピンコート法、印刷法、ディッピング法、或いはロールコーター法などから選択される。

本発明におけるポリイミド硬化膜は可視光線の透過性が良い、即ち、高透明性であるためにカラーフィルター保護膜として好適に使用されるとともに、本発明におけるポリイミド前駆体溶液に有機顔料又は染料を分散又は溶解させることによりカラーフィルター用の着色ペーストを容易に得ることができる。この着色ペーストを前記塗布方法のいずれかにより基板に塗布し、これを焼成する

ことによりカラーフィルターを得ることができる。顔料は例えば赤色キナクリドンレッド、緑色フタロシアニングリーン、青色フタロシアニンブルー等を使用することができる。顔料又は染料の添加比率はポリマーの10～200重量%、好ましくは20～100重量%である。本発明のカラーフィルター基材及びその保護膜はカラー液晶表示装置用あるいは撮像素子用として使用することができる。本発明におけるポリイミド前駆体溶液から得られた硬化膜は耐熱性、機械的特性及び電気的特性に優れており、半導体用の各種保護膜、平坦化膜、液晶用配向膜等の用途にも好適に使用することができる。

#### 〔実施例〕

以下、実施例、参考例及び比較例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではないことは勿論である。ポリイミドの透明性は、島津製作所製分光光度計UV-210Aを用い、石英ガラス上に塗布し、焼成した物について測定した。

#### 実施例2

実施例1と同様の装置及び方法で、1リットルセパラブルフラスコ中で、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン39.03g (184ミリモル)、2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕ヘキサフロロプロパン25.47g (49.1ミリモル)、及び3-アミノプロピルトリエトキシシラン5.44g (24.6ミリモル)を、脱水精製したエチルカルビトール500gに溶解せしめた後、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物55.06g (246ミリモル)を添加し、室温から50℃の温度で10時間攪拌したところ、淡黄色の粘潤な液体となった。この物のエチルカルビトール中での対数粘度数は1.50dl/gであった。この液を石英ガラス上にスピンコートし、窒素雰囲気中で80℃で30分、ついで250℃で60分の焼成を行った物について、分光光度計を用いて透過率の測定を行ったところ、膜厚10μm、波長400nmに

#### 実施例1

1リットルのセパラブルフラスコに、攪拌装置、温度計、コンデンサー及び窒素置換装置を付し、フラスコ内を窒素で置換した後、脱水精製したエチルカルビトール500gを加え、ついで4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン57.40g (271ミリモル)及びp-アミノフェニルトリエトキシシラン6.60g (31.0ミリモル)を添加し、攪拌により均一な溶液とした後、1-メチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物61.00g (290ミリモル)を添加し、室温から50℃の温度で8時間攪拌を続けたところ淡黄色の粘潤な液体が得られた。この物のエチルカルビトール中での対数粘度数は1.10dl/gであった。この液を石英ガラス上にスピンコートし、窒素雰囲気中で80℃で30分、ついで250℃で60分の焼成を行った物について、分光光度計により透過率の測定を行ったところ、膜厚10μm、波長400nmに於いて98.0%の透過率であった。

於いて97.1%の透過率であった。

#### 実施例3

実施例1と同様の装置及び方法で、1リットルセパラブルフラスコ中で、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン52.48g (248ミリモル)及び、2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕ヘキサフロロプロパン6.76g (13ミリモル)を、脱水精製したエチルカルビトール500gに溶解せしめた後、1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物65.76g (261ミリモル)を添加し、室温から50℃の温度で13時間攪拌したところ、淡黄色の粘潤な液体となった。この物のエチルカルビトール中での対数粘度数は0.89dl/gであった。この液を石英ガラス上にスピンコートし、窒素雰囲気中で80℃で30分、ついで250℃で60分の焼成を行った物について、分光光度計を用いて透過率の測定を行ったところ、膜厚10μm、波長400nmに於いて96.2%の透過率であっ

た。

#### 実施例 4

実施例 1 と同様の装置及び方法で、1 リットルセパラブルフラスコ中で、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン 43.34 g (205 ミリモル)、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン 6.35 g (25.6 ミリモル)、及び 3-アミノプロピトリエトキシシラン 11.32 g (51.1 ミリモル) を、脱水精製したエチルカルビトール 500 g に溶解せしめた後、ビスクロ〔4, 2, 0〕オクタン-1, 6, 7, 8-テトラカルボン酸二無水物 93.98 g (256 ミリモル) を添加し、室温から 50℃ の温度で 15 時間攪拌したところ、淡黄色の粘濁な液体となった。この物の NMP 中での対数粘度数は 0.68 dl/g であった。この液を石英ガラス上にスピンコートし、窒素雰囲気中で 80℃ で 30 分、ついで 250℃ で 60 分の焼成を行った物について、分光光度計により透過率の測定を行ったところ、膜厚 10 μm、波長 400 nm に於いて 96.9%

シクロヘキシルメタン 48.57 g (229 ミリモル) 及び 3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン 3.00 g (12.1 ミリモル) を、脱水精製したエチルカルビトール 500 g に溶解せしめた後、トリシクロ〔6, 4, 0, 0<sup>2,7</sup>〕ドデカン-1, 8, 2, 7-テトラカルボン酸二無水物 73.74 g (241 ミリモル) を添加し、室温から 50℃ の温度で 17 時間攪拌したところ、淡黄色の粘濁な液体となった。この物のエチルカルビトール中での対数粘度数は 0.54 dl/g であった。この液を石英ガラス上にスピンコートし、窒素雰囲気中で 80℃ で 30 分、ついで 250℃ で 60 分の焼成を行った物について、分光光度計により透過率の測定を行ったところ、膜厚 10 μm、波長 400 nm に於いて 96.6% の透過率であった。

#### 比較例 1

実施例 1 と同様の装置及び方法で、1 リットルセパラブルフラスコ中で、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン 64.91 g (306 ミリ

の透過率であった。

#### 実施例 5

実施例 1 と同様の装置及び方法で、1 リットルセパラブルフラスコ中に於いて、イソホロンジアミン 55.95 g (329 ミリモル) を、脱水精製したエチルカルビトール 500 g に溶解せしめた後、1-メチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 69.05 g (329 ミリモル) を添加し、室温から 50℃ の温度で 13 時間攪拌したところ、淡黄色の粘濁な液体となった。この物のエチルカルビトール中での対数粘度数は 0.91 dl/g であった。この液を石英ガラス上にスピンコートし、窒素雰囲気中で 80℃ で 30 分、ついで 250℃ で 60 分の焼成を行った物について、分光光度計により透過率の測定を行ったところ、膜厚 10 μm、波長 400 nm に於いて 96.2% の透過率であった。

#### 実施例 6

実施例 1 と同様の装置及び方法で、1 リットルセパラブルフラスコ中で、4, 4'-ジアミノジ

モル) を、脱水精製したエチルカルビトール 500 g に溶解せしめた後、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 60.09 g (309 ミリモル) を添加し、室温から 50℃ の温度で攪拌したところ、反応開始 30 分後に白色の塊が生じた。さらに攪拌を 10 時間続けたが、この塊は溶解しなかったため、反応を中止した。

#### 比較例 2

実施例 1 と同様の装置及び方法で、1 リットルセパラブルフラスコ中で、2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕ヘキサフロプロパン 77.09 g (149 ミリモル) を、脱水精製したエチルカルビトール 500 g に溶解せしめた後、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 47.91 g (149 ミリモル) を添加し、室温から 50℃ の温度で 9 時間攪拌したところ、褐色の粘濁な液体となった。この物のエチルカルビトール中での対数粘度数は 1.73 dl/g であった。この液を石英ガラス上にスピンコートし、窒素雰囲気中で 80℃ で 30 分、ついで 250℃



で60分の焼成を行った物について、分光光度計により透過率の測定を行ったところ、膜厚10 $\mu$ m、波長400nmに於いて28.5%の透過率であった。

#### 比較例3

実施例1と同様の装置及び方法で、1リットルセバラブルフラスコ中に於いて、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン62.17g (293ミリモル)を、脱水精製したエチルカルビトール500gに溶解せしめた後、1-メチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物30.83g (147ミリモル)及び、ピロメリット酸二無水物32.00g (147ミリモル)を添加し、室温から30℃の温度で18時間攪拌したところ、褐色の粘稠な液体となった。この物の対数粘度数は1.19dl/gであった。この液を石英ガラス上にスピコートし、窒素雰囲気中で80℃で30分、ついで250℃で60分の焼成を行った物について、分光光度計により透過率の測定を行ったところ、膜厚10 $\mu$ m、波

長400nmに於いて50.2%の透過率であった。

#### 実施例7

実施例1で合成したワニス120gに粉末状のフタロシアニンブルー25gを添加し、自動乳鉢により混練することにより青色着色カラーフィルター用ワニスを調製した。このワニスを、スピンナーによりガラス板上に塗布した後、窒素雰囲気下50℃30分、150℃30分及び250℃1時間焼成することにより着色カラーフィルターを前記ガラス板上に形成せしめた。目視によると顔料のフタロシアニンブルーは均一に分散し、鮮明な青色カラーフィルターが得られた。さらにこのカラーフィルター上に保護膜を形成せしめることを目的に、顔料を入れない実施例1で得られたワニスを同様に塗布、焼成を行なった。この様にして、カラーフィルター上に透明で滑らかな表面を有する保護膜を形成せしめた。また2mm角の切片をセロテープではがすこぼん目試験によるとガラス板とカラーフィルター間及びカラーフィル

ターと保護膜間の接着性はいずれも良好であった。

#### 実施例8

実施例1により合成したワニスをエチルカルビトールにより希釈し固形分濃度8%の溶液を調製し塗布液とした。これを透明電極付ガラス基板上にスピコートし、220℃1時間焼成することにより、膜厚800 $\mu$ mの膜を形成せしめた。この膜をラビングしたのち、液晶(チッソ(株)製LIXON(登録商標)6300)を注入し、TNセルに組み立てた。この様にして調製した液晶セルの液晶の配向性は良好であった。

#### 実施例9

ガラス板上にアクリル系カラーフィルター材(チッソ(株)製CFP-7215NB)の約1 $\mu$ mの膜を形成せしめ赤色の染料(日本化薬製21P)で染色したカラーフィルター上に実施例1で合成したワニスをスピコートにより塗布し、200℃で1時間加熱することによりカラーフィルター上に厚さ約1.5 $\mu$ mの保護膜を形成せしめた。この膜を観察し染料が保護膜に移行したかどうか

を調べたところ、膜は透明であり、染料の移行は認められなかった。

#### 比較例4

実施例1と同様の装置及び方法で、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン59.10g (281ミリモル)及びp-アミノフェニルトリメトキシシラン6.85g (32.1ミリモル)を500gのN-メチル-2-ピロリドン中に添加し、この溶液に59.02g (301ミリモル)のシクロブタンテトラカルボン酸二無水物を添加し、50℃で10時間攪拌を行うことにより淡黄色の粘稠な溶液を得た。得られたポリアミド酸のN-メチル-2-ピロリドン中の対数粘度数は0.85dl/gであった。このワニスを実施例9と同様にして作ったカラーフィルターの上にスピコートにより塗布し、200℃で1時間加熱することにより厚さ約1.5 $\mu$ mの保護膜を形成せしめた。この膜を観察したところ、赤色染料の移行が認められ、淡い赤色に着色していた。

## 〔発明の効果〕

本発明の電子材料用塗布液は溶媒に対する溶解性に優れたポリアミド酸を含有するため溶媒の選択幅が広がる。そのため基板に対するダメージの少ない溶媒を選択することが可能になり実用的効果は大きい。また前記塗布液から得られるポリイミド硬化膜は透明性が優れるためカラーフィルター基材及びその保護膜として好適であり、半導体用の各種保護膜又は平坦化膜としても好ましい。また液晶配向膜としても良好な特性を有している。

出願人代理人 藤 本 博 光